

学校编码: 10384

学号: 20520081151654

分类号____密级____

UDC____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

茶叶中多环芳烃的快速荧光检测方法研究

Novel Fluorescence Techniques for the Rapid Determination
of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Tea

李秀英

指导教师姓名: 李耀群 教授

专 业 名 称: 分 析 化 学

论文提交日期: 2011 年 06 月

论文答辩时间: 2011 年 06 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 06 月

**NOVEL FLUORESCENCE TECHNIQUES FOR THE
RAPID DETERMINATION OF POLYCYCLIC
AROMATIC HYDROCARBONS IN TEA**

A Dissertation Presented

By

Xiu-Ying Li

Supervisor: Prof. Yao-Qun Li

Submitted to the Graduate School of Xiamen University for the
Degree of

Master of Science

Department of Chemistry, Xiamen University

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士论文摘要库

目 录

| | |
|---|-----|
| 摘 要..... | I |
| Abstract..... | III |
| 第一章 绪 论 | 1 |
| 1.1 茶叶中多环芳烃污染研究概述 | 1 |
| 1.1.1 多环芳烃的性质及危害 | 1 |
| 1.1.2 茶叶中多环芳烃的污染及健康风险 | 2 |
| 1.1.3 茶叶多环芳烃的检测现状 | 3 |
| 1.1.3.1 常用的 PAHs 萃取方法及其在茶叶或茶汤中的应用 | 3 |
| 1.1.3.2 茶叶中多环芳烃的检测方法 | 5 |
| 1.2 同步荧光方法 | 7 |
| 1.2.1 同步荧光方法概述 | 7 |
| 1.2.2 恒能量同步荧光法 | 7 |
| 1.2.3 可变角同步荧光法 | 8 |
| 1.2.4 恒基体同步荧光法 | 10 |
| 1.2.5 同步荧光技术与其它技术联用 | 12 |
| 1.2.5.1 与导数技术的联用 | 12 |
| 1.2.5.2 与多元校正方法的联用 | 13 |
| 1.3 碳纳米管在固相萃取中的应用 | 15 |
| 1.3.1 碳纳米管萃取多种环境及食品污染物 | 15 |
| 1.3.2 碳纳米管萃取多环芳烃研究进展 | 17 |
| 1.4 论文设想 | 19 |

| | |
|--|----|
| 第二章 茶汤中苯并(a)芘、苯并(k)荧蒹和蒽的快速荧光检测方法研究..... | 21 |
| 2.1 引言 | 21 |
| 2.2 实验部分 | 22 |
| 2.2.1 实验试剂材料 | 22 |
| 2.2.2 仪器 | 22 |
| 2.2.3 实验方法 | 22 |
| 2.3 结果讨论 | 23 |
| 2.3.1 萃取条件优化 | 23 |
| 2.3.2 苯并(a)芘、苯并(k)荧蒹和蒽的激发和发射光谱 | 25 |
| 2.3.3 恒能量差的选择 | 26 |
| 2.3.4 偏最小二乘法模型 | 27 |
| 2.3.4.1 模型的建立 | 27 |
| 2.3.4.2 模型的验证 | 30 |
| 2.3.5 检测限和精密度 | 34 |
| 2.3.6 实际茶汤中三种多环芳烃分析 | 34 |
| 2.4 小结 | 35 |
| 第三章 茶叶中三种多环芳烃的快速筛查方法研究..... | 36 |
| 3.1 导数非线性可变角-恒基体同步荧光法同时测定茶叶中苯并(a)芘、苯并(k)荧蒹和蒽 | 36 |
| 3.1.1 引言 | 36 |
| 3.1.2 实验部分 | 37 |
| 3.1.2.1 实验试剂和材料 | 37 |
| 3.1.2.2 仪器 | 38 |
| 3.1.2.3 实验方法 | 38 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1.3 结果与讨论 | 39 |
| 3.1.3.1 最佳非线性可变角-恒基体同步荧光扫描路径的选择 | 39 |
| 3.1.3.2 标准溶液的导数非线性可变角-恒基体同步荧光光谱 | 40 |
| 3.1.3.3 微波辅助萃取条件的优化..... | 42 |
| 3.1.3.4 方法的特性..... | 45 |
| 3.1.3.5 方法验证及干扰实验..... | 48 |
| 3.1.3.6 实际样品分析..... | 50 |
| 3.1.4 小结 | 51 |
| 3.2 蒽标准加入法同时定量多种多环芳烃方法的研究 | 52 |
| 3.2.1 引言 | 52 |
| 3.2.2 方法原理 | 53 |
| 3.2.2.1 “标准物”的选择 | 53 |
| 3.2.2.2 相对校正因子计算及定量公式..... | 53 |
| 3.2.2.3 方法实施步骤..... | 54 |
| 3.2.3 方法验证 | 55 |
| 3.2.3.1 人工合成样品的测定..... | 55 |
| 3.2.3.2 茶叶样品的测定 | 56 |
| 3.2.4 小结 | 57 |
| 第四章 多壁碳纳米管萃取茶汤中苯并(a)芘的研究..... | 58 |
| 4.1 引言 | 58 |
| 4.2 实验部分 | 59 |
| 4.2.1 仪器 | 59 |
| 4.2.2 试剂及材料 | 59 |
| 4.2.3 实验方法 | 59 |
| 4.3 结果与讨论 | 60 |
| 4.3.1 不同洗脱溶剂对茶汤中苯并(a)芘的回收率影响..... | 60 |

| | |
|--------------------------------|----|
| 4.3.2 洗脱溶剂用量对苯并(a)芘回收率的影响..... | 61 |
| 4.3.3 流速对苯并(a)芘回收率的影响..... | 61 |
| 4.3.4 方法性能 | 63 |
| 4.4 小结 | 64 |
| 结语与展望 | 65 |
| 缩略语..... | 67 |
| 参考文献 | 68 |
| 攻读硕士学位期间论文发表情况 | 84 |
| 致 谢..... | 86 |

CATALOG

| | |
|---|------------|
| Abstract in Chinese..... | I |
| Abstract in English | III |
| Chapter 1 Preface | 1 |
| 1.1 Pollutions of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea..... | 1 |
| 1.1.1 Introduction of polycyclic aromatic hydrocarbons | 1 |
| 1.1.2 Pollution and health risk of PAHs in tea..... | 2 |
| 1.1.3 Investigation progress of PAHs in tea | 3 |
| 1.1.3.1 Extraction methods of PAHs and the applications in tea..... | 3 |
| 1.1.3.2 Determination methods of PAHs in tea | 5 |
| 1.2 Synchronous fluorescence spectrometry..... | 7 |
| 1.2.1 Sketch of synchronous fluorescence spectroscopy | 7 |
| 1.2.2 Constant-energy synchronous fluorescence spectroscopy | 7 |
| 1.2.3 Variable-angle synchronous fluorescence spectroscopy | 8 |
| 1.2.4 Matrix-isopotential synchronous fluorescence spectroscopy..... | 10 |
| 1.2.5 Synchronous spectrofluorimetry coupled with other techniques | 12 |
| 1.2.5.1 Derivative techniques..... | 12 |
| 1.2.5.2 Multivariable calibration methods | 13 |
| 1.3 Applications of carbon nanotubes in solid phase extraction..... | 15 |
| 1.3.1 Extraction of various contaminants in environmental or food samples by carbon nanotubes | 15 |
| 1.3.2 Progress of extraction of PAHs by carbon nanotubes | 17 |
| 1.4 Plan of the dissertation | 19 |

Chapter 2 Study of the rapid determination of Benzo(a)pyrene, Benzo(k)fluoranthene and Anthracene in tea infusion by synchronous fluorometry21

2.1 Introduction21

2.2 Experimental22

2.2.1 Chemicals and materials..... 22

2.2.2 Apparatus..... 22

2.2.3 Experimental methods 22

2.3 Results and discussion23

2.3.1 Optimization of the extraction conditions 23

2.3.2 Fluorescence excitation and emission spectra of Benzo(a)pyrene, Benzo(k)fluoranthene and Anthracene 25

2.3.3 Selection of the constant-energy interval 26

2.3.4 Model of partial least squares..... 27

2.3.4.1 Optimizing the PLS model..... 27

2.3.4.2 Validating the PLS model 30

2.3.5 Detection limits and the precisions 34

2.3.6 Analysis of real samples..... 34

2.4 Conclusions35

Chapter 3 Study of the rapid screening of three PAHs in tea36

3.1 Simultaneous analysis of Benzo(a)pyrene, Benzo(k)fluoranthene and Anthracene in tea by derivative non-linear variable-angle - matrix isopotential synchronous fluorescence spectroscopy36

3.1.1 Introduction 36

3.1.2 Experimental 37

| | |
|--|-----------|
| 3.1.2.1 Chemicals and materials | 37 |
| 3.1.2.2 Apparatus | 38 |
| 3.1.2.3 Experimental methods | 38 |
| 3.1.3 Results and discussion..... | 39 |
| 3.1.3.1 Selection of optimal non-linear variable-angle – matrix isopotential synchronous scanning route..... | 39 |
| 3.1.3.2 Derivative non-linear variable-angle – matrix isopotential synchronous fluorescence spectra of the analytes..... | 40 |
| 3.1.3.3 Optimization of the conditions for microwave-assisted extraction | 42 |
| 3.1.3.4 Analytical performance of the proposed method..... | 45 |
| 3.1.3.5 Method validation and interfering investigations | 48 |
| 3.1.3.6 Applications in the real samples | 50 |
| 3.1.4 Conclusions | 51 |
| 3.2 Standard addition of Anthracene calibration method for the quantitative analysis of various PAHs | 52 |
| 3.2.1 Introduction | 52 |
| 3.2.2 Theory of the calibration method | 53 |
| 3.2.2.1 Selection of the substitute | 53 |
| 3.2.2.2 Calculation of the relative calibration factors and the quantitative formula | 53 |
| 3.2.2.3 Process of the calibration method..... | 54 |
| 3.2.3 Validation of the calibration method | 55 |
| 3.2.3.1 Application on the synthetic samples | 55 |
| 3.2.3.2 Application on the tea samples | 56 |
| 3.2.4 Conclusions | 57 |
| Chapter 4 Study of the extraction of Benzo(a)pyrene from tea infusion by multi-wall carbon nanotubes | 58 |

| | |
|---|-----------|
| 4.1 Introduction | 58 |
| 4.2 Experimental | 59 |
| 4.2.1 Apparatus..... | 59 |
| 4.2.2 Chemicals and materials..... | 59 |
| 4.2.3 Experiment method | 59 |
| 4.3 Results and discussions | 60 |
| 4.3.1 Effects of elute solvents on the recovery of Benzo(a)pyrene..... | 60 |
| 4.3.2 Effects of elute solvent volume on the recovery of Benzo(a)pyrene | 61 |
| 4.3.3 Effects of flow rate on the extraction of Benzo(a)pyrene | 61 |
| 4.3.4 Analytical performance | 63 |
| 4.4 Conclusions | 64 |
| Summary and prospects | 65 |
| Abbreviation | 67 |
| References | 68 |
| Publications and awards | 84 |
| Acknowledgements | 86 |

摘 要

茶叶是人们日常生活中使用频率相当高的农产品，然而茶叶在生长、制作过程中却不可避免地受到环境中多环芳烃的污染。人们有可能通过饮茶或食用由茶叶制作的产品而受到多环芳烃的污染，这给饮（食）用者的健康带来极大的危害，因此建立茶叶中多环芳烃的快速、简便、灵敏的检测技术，尤其是对具有强致癌性的苯并(a)芘筛查具有极重要的现实意义。然而，目前用于检测茶叶中多环芳烃含量的技术主要是色谱法，这种方法不可避免地需要复杂的前处理技术，仪器维护费用较昂贵，且较难实现大批量样品的快速筛查。同步荧光技术具有简化光谱、窄化谱带、减少光散射、提高选择性灵敏度等优势，适合于多组分的快速分析。但是在研究中发现苯并(a)芘的荧光光谱与苯并(k)荧蒽和蒽的光谱重叠严重，为了准确地测定茶叶中苯并(a)芘含量，必须解决这三种组分光谱重叠问题。将同步荧光技术与偏最小二乘法、导数技术等方法结合可产生协同作用，据此可发展多种荧光技术检测茶叶及茶汤中三种多环芳烃。论文分为以下四章：

第一章是绪论。综述了茶叶中多环芳烃的污染及检测现状，并阐述了同步荧光技术的发展及应用，尤其是恒能量、恒基体及可变角同步荧光技术的发展及应用，以及同步荧光法与导数技术、偏最小二乘法的联用及其在分析检测中的应用。此外，简要地概括了碳纳米管在固相萃取中的应用。最后提出了本论文的研究设想。

第二章提出茶汤中苯并(a)芘、苯并(k)荧蒽和蒽的恒能量同步扫描-偏最小二乘法检测技术，方法简便、快速。通过选择合适的能量差，恒能量同步荧光技术可有效地简化三种多环芳烃的荧光光谱，但仍无法完全分离三组分的荧光光谱，结合在解决回归分析中的多重线共线性问题上具有明显优势的偏最小二乘法，可有效地解析三组分的荧光光谱。该方法避免了使用总荧光光谱，节约了时间，实验结果令人满意。茶汤中苯并(a)芘、苯并(k)荧蒽和蒽的检测限分别是 4.3、5.5 和 48.1 ng/L，平均回收率分别是 $(111.3 \pm 10.5)\%$ ， $(107.6 \pm 5.3)\%$ 和 $(112.3 \pm 6.8)\%$ 。

第三章第一节针对基体复杂的茶叶样品，提出了导数非线性可变角-恒基体同步荧光法，结合标准加入法克服基体效应，应用于茶叶中三种多环芳烃的快速

测定。样品经过微波萃取后置换到正己烷溶剂中，最后定容在二甲亚砜中直接测定三种多环芳烃的含量。实验结果表明该方法能有效地分辨苯并(a)芘、苯并(k)荧蒽和蒽的光谱，与GC/MS对照，一致性良好。这种新技术简单，可靠，经济，为茶叶中多环芳烃的选择性快速测定提供一种新颖的方法。

第二节在导数非线性可变角恒基体同步荧光技术的基础上，结合内标法和连续标准加入法的特点，提出一种新型的定量校正方法——蒽标准加入法。该方法以非致癌的蒽标准溶液代替强致癌物苯并(a)芘，以一种无苯并(a)芘的方式实现样品中苯并(a)芘的定量分析，有效地减少了科研工作者接触苯并(a)芘的机率，降低相应的风险。

第四章基于碳纳米管对多环芳烃类物质具有强吸附能力的特点，提出茶汤中苯并(a)芘的多壁碳纳米管固相萃取技术。由于碳纳米管与多环芳烃可以通过苯环或 $C=C$ 双键上的 π 电子相互作用，这种方法对多环芳烃有较好的富集作用。实验结果表明方法的精密度和回收率良好，与常用的超声萃取法相比，该方法使用更少的有机溶剂，操作简便，易于自动化，是一种值得推广的富集水体样品中多环芳烃的方法。

关键词：茶叶；多环芳烃；同步荧光技术；偏最小二乘法；多壁碳纳米管

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库